

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-092912

(43)Date of publication of application : 28.07.1981

(51)Int.CI.

C08G 59/68
C08L 63/00

(21)Application number : 54-169216

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 27.12.1979

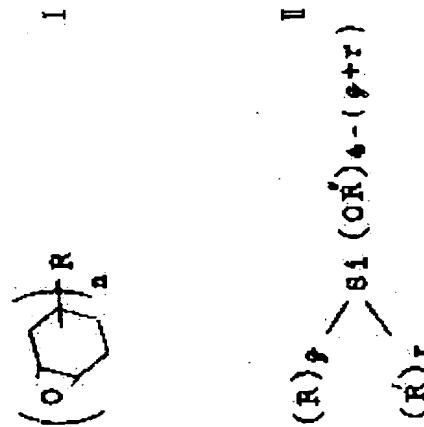
(72)Inventor : HAYASE SHUJI
SANADA SHINICHI
ITO TAKEO
SUZUKI SHIYUICHI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition that comprises an aromatic epoxy compound, a specific alicyclic epoxy compound, a specific aluminum compound as a catalyst, a silane and a siloxane, thus having increased curing rate and giving cured products with high heat resistance and electrical properties.

CONSTITUTION: (A) An aromatic epoxy compound is combined with (B) 20W 50wt% of an alicyclic epoxy compound in which the ring is directly epoxidized such as a compound of formula I (R is alkyl, organic group having ether linkages to connect 2 or more epoxy rings; n is 1 or more) and (C) as a catalyst, (a) an aluminum compound containing organic groups such as acetate by 0.001W5wt% based on components A and B, and (b) silane and siloxane compound bearing Si-OH groups and hydrolyzable groups such as an organosilane of formula II (R, R' are alkyl; R'' is allyl; g, r are 0W3 and g+r is 3 or less) by 0.001W10wt% based on components A and B to give the objective composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫特許公報(B2) 昭57-57487

⑬Int.Cl.³C 08 G 59/20
59/68

識別記号

厅内整理番号

6958-4J
6958-4J

⑭公告 昭和57年(1982)12月4日

発明の数 1

(全5頁)

⑮エポキシ樹脂組成物

⑯特 願 昭54-169216

⑰出 願 昭54(1979)12月27日

⑱公 開 昭56-92912

⑲昭56(1981)7月28日

⑳発明者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

㉑発明者 真田信一

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

㉒発明者 伊藤武男

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

㉓発明者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

㉔出願人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

㉕代理人 弁理士 則近憲佑

外1名

㉖引用文献

特開 昭56-4625 (JP,A)

㉗特許請求の範囲

1 (a) 主要成分である芳香族エポキシ化合物と、
 (b) 添加成分である直接環がエポキシ化された脂環式エポキシ化合物と、

(c) 触媒としての有機基を有するアルミニウム化合物と Si-OH 基または、Si に直接結合した加水分解性基を有するシラン、シリカサン化合物と

含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、エポキシ樹脂系組成物に係り、特に芳香族エポキシ化合物の硬化速度を速め、すぐれた諸特性を備えた硬化物となるエポキシ樹脂系組成物に関するものである。

成物に関する。

従来、エポキシ樹脂の硬化に当つては、例えば(A)ポリアミン、酸無水物もしくはフエノールなどの硬化剤、または(B)BF₃錯体や第3級アミン化合物で代表される硬化触媒をエポキシ樹脂に添加配合することが通常行なわれている。しかして(A)の場合において、ポリアミンを用いたときはエポキシ樹脂との反応性が強いため組成物を長期間貯蔵し得ないと云う不都合が、また酸無水物など用いたときは硬化に、高温で長時間の加熱を要すると云う欠点がある。一方(B)の場合において、BF₃錯体を用いたときは比較的低温での硬化が可能な反面、硬化樹脂の高温下での電気的、機械的特性が劣ると云う欠点がある。また第3級アミンを用いたときは、硬化反応に高温を要するうえ、皮膚のかぶれなど作業上の問題もある。

またエポキシ樹脂の硬化に当り、潜在性硬化触媒として金属キレート化合物を添加配合することも試みられている。しかしこの場合には硬化反応に200℃以上の高温を要するばかりでなく、前記金属キレート化合物の添加配合量が2%程度と比較的多量で且つ溶解分散性の悪さに伴ない良好な諸特性を備えた硬化樹脂層を形成し難いと云う不都合さがあり、特に芳香族エポキシ樹脂の場合にはほとんど硬化させ得ない。ところで、従来芳香族エポキシ樹脂は耐熱性の優れた材料として周知のものであつたが、その硬化速度は極めて低く、その硬化速度の改善が望まれていた。

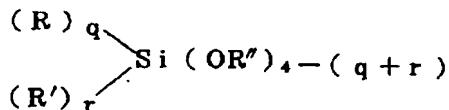
本発明者らはこのような点に対処して検討を進めた結果、芳香族エポキシ化合物に脂環式エポキシ化合物を添加した場合、芳香族エポキシ化合物の硬化速度が促進される事を見出した。

すなわち、本発明は上記知見に基づいてなされたもので、耐熱性に優れ取扱い易くて電気機器の絶縁処理などに適するエポキシ樹脂系組成物を提供しようとするものである。

以下本発明を詳細に説明すると、本発明は

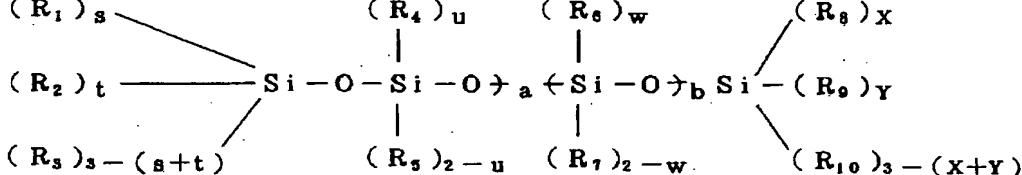
- (a) 主要成分である芳香族エポキシ化合物と、
 (b) 添加成分である直接環がエポキシ化された脂
 環式エポキシ化合物と、
 (c) 触媒としての有機基を有するアルミニウム化
 合物と、 SiOH 基または SiIC 直接結合した加
 水分解性基を有するシラン、シロキサン化合物
 とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂組
 成物である。

本発明において、触媒の一組成物をなす $\text{Si}-\text{OH}$ または、加水分解性基を有するシラン、シロキサン化合物としては、次のようなものが挙げら
 れる。即ち一般式



5 (但し式中 R 、 R' はアルキル基、フェニル基、ア
 ラルキル基、アリル基で同じであつても異なつて
 もよく R'' は水素、アルキル基、アラルキル基、ア
 リル基、また q 、 r は0~3の正の整数で $q+r$
 は3以内である)

10 で示されるオルガノシランもしくは一般式



(但し R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、
 R_9 、 R_{10} はアルキル基、フェニル基、ビニル基、
 アラルキル基、アリル基、OH基、もしくは加水
 分解性の基であり少なくとも1個はOH基または
 加水分解性の基、 s 、 t 、 x 、 y は0~2の整数
 で $s+t$ 、および $x+y$ はそれぞれ2以内、 u 、
 w は0~2の正の整数、 a 、 b は0または1以上
 の正の整数をそれぞれ示す)

で示されるシロキサン化合物である。しかして上
 記オルガノシラン、オルガノポリシロキサン化合
 物は、1種もしくは2種以上の混合系で用いても
 よく、その添加配合量はエポキシ樹脂分に対して
 重量比で0.001~10%程度で充分である。

本発明において触媒の他の一組成物をなす有機
 基を有するアルミニウム化合物としては次のよう
 なものが挙げられる。例えばアルキル基、フェニ
 ル基、ハロアルキル基、アルコキシン基、アシル基、
 フエノキシ基、アシル基、 β -ジカルボニル化合物
 などの群から選択された有機基A1金属元素に結
 合して成る金属化合物(有機金属化合物)が挙げ
 られる。しかしてこれらの有機金属化合物は1種
 もしくは2種以上の混合系で用いてもよく、その
 添加配合量はエポキシ樹脂成分に対し重量比で
 0.001~5%程度でよい。

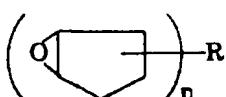
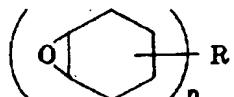
上記アルミニウム化合物としては例えばメトキ

シ、エトキシ、イソプロポキシ、フェノキシ、P
 メチルフェノキシのアルコオキシ化合物、アセ
 テート、ステアレート、ブチレート、プロピオネ
 ート、イソプロピオネートなどのアシロオキシ化
 合物、アセチルアセトン、トリフルオロアセチル
 25 アセトン、ベンタフルオロアセチルアセトン、エ
 チルアセトアセテート、サリチルアルデヒド、ジ
 エチルマロネートなどのキレート化合物がある。

本発明において主成分となる芳香族エポキシ化
 合物は、通常知られているものであり、特に限定
 30 されない。例えばビスフェノールA型エポキシ樹
 脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノー^ル
 ルボラック型エポキシ樹脂、芳香族のカルボン
 酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られ
 るエポキシ樹脂、オルソ・アリル・フェノールノ
 ボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生
 成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、
 ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のオルソ位
 35 にアリル基を有するジアリルビスフェノール化
 合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグ
 リシジルエーテル型エポキシ樹脂などのいずれを
 用いても差支えない。

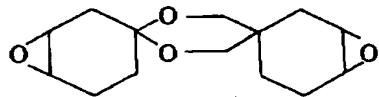
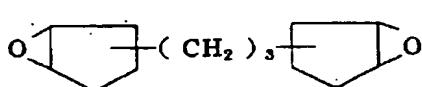
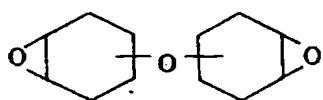
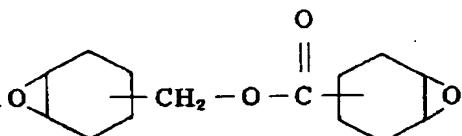
また本発明において、エポキシ化合物の他の成
 分となる脂環式エポキシ化合物は、直接環がエポ
 キシ化された脂環式化合物であり、例えば、次の

ような構造式のものが挙げられる。



★(ただし、Rはアルキル基、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、スピロ環などを有し、2つ以上のエポキシ化環を結合させる有機基であり、nは1以上の整数である。)

★5 具体的には、



などがあり、例えはチツソノツクス221(商品名、チツソ社)などとして市販されている。しかしこの脂環式エポキシ化合物のエポキシ当量は、特に制限はないが、本発明において硬化速度の増加の点で特に有効なものは、エポキシ当量が200以下の脂環式エポキシ化合物である。

本発明においては、芳香族エポキシ化合物と、脂環式エポキシ化合物の配合割合は、本発明の目的を損わない範囲で適宜変更可能であるが、硬化速度、耐熱性の特性を満足する点から重量比で80:20:95:5(芳香族エポキシ化合物対脂環式エポキシ化合物)の範囲が好ましい。脂環式エポキシ化合物の量がこの範囲を上まわると硬化速度は速まるものの耐熱性が低下してしまい、一方上記範囲を下まわると硬化速度改善の効果が顕著ではない。

☆ 本発明に係る樹脂組成物は、注型、成形、含浸などの用途などに用いられ、比較的低温で硬化時間も短かくて足り、しかも硬化樹脂はすぐれた耐熱性、機械的特性、電気特性を維持發揮する。

20 次に本発明の実施例を記載する。

実施例 1

芳香族エポキシ樹脂DER332(商品名ダウコーニング)、エピコート828(商品名、シェル石油社)、脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221(商品名チツソ社)、SiOH含有シリコーン樹脂SH6018(商品名東レシリコーン)、SiOCH₃含有シリコーン樹脂Q1-3037(商品名東レシリコーン社)、アルミニウムトリスアセチルアセトナートを表1に示す組成比にそれぞれ選び配合して、比較例を含め7種の樹脂組成物を調製した。

表

1

| 試 料 | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | |
|----------------------------------|-------|------|-----|------|-------|------|-------|
| | a | b | c | d | 1 | 2 | 3 |
| チツソノツクス221 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | | | |
| DER332 | 9.0 | 9.0 | | | 1.00 | | 1.00 |
| エピコート828 | | | 9.0 | 9.0 | | 1.00 | |
| Q1-3037 | | | 2.0 | 3.0 | | | 2.0 |
| SH-6018 | 0.9 | | 0.4 | | 0.9 | 0.4 | |
| Al(acac) ₃ | 0.4 | 0.5 | 0.1 | 1.0 | 0.4 | 0.1 | 0.5 |
| 140℃での硬化時間 (秒)(*は、160℃での硬化時間) | 240 | *226 | 210 | *205 | 300< | 300< | *300< |

表1から明らかなように、チツソノツクス221を10%加えた組成物(a、b、c、d)は、チツソノツクス221を加えない組成物(1、2、3)にくらべ、硬化時間が短くなっている。かくして得た樹脂組成物のうち試料a、c、15表-2に示した。

の組成物を用い注形用型に流し込み100°C×3☆

☆時間、150°C×24時間それぞれ加熱を施し厚さ2mmの硬化樹脂板を得た。この成形板から20×20mmの片を切り出し加熱減量を、また残りの片について電気的特性をそれぞれ測定した結果を

かくして得た樹脂組成物のうち試料a、c、15表-2に示した。

表 2

| 試 料 | a | c | 1 |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 加熱減量 180°C×1000H | 7.3 | 6.2 | 10.6 |
| 体積抵抗率 180°C (Ωcm) | 9.1×10^{12} | 6.0×10^{12} | 0.9×10^{12} |
| 誘電正接 180°C (%) | 4.5 | 5.6 | 9.9 |

表2からわかるように、比較例1にくらべ、脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221(商品名)を配合したa、cの150°C硬化樹脂板の特性は、良好であつた。

実施例 2

実施例1の場合における試料aと1と同じ組成の組成物について90°C 4時間さらに165°C 15時間硬化反応させて得た硬化樹脂について熱変形温度を測定したところ、脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221(商品名)を1.0%加えた試料の場合には152°Cであつたのに對し比較例の場合は、145°Cであつた。

実施例 3

脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221(商品名)10重量部、芳香族エポキシ樹脂DER332(商品名)90重量部、SiOH含有シリコーン樹脂SH6018(商品名)1.5重量部、アルミニウムトリスアセチルアセトネート1.0重量部を50~60°Cでメチルエチルケトンに均一に溶解して樹脂分50重量%の溶液を調製した。

上記樹脂溶液120重量部に攪拌を施しながら平均粒径5.5μの天然グラファイト40重量部を徐々に添加し成形用組成物を得、この組成物から減

圧炉過法で溶媒を除いた後、金型温度180°C、圧力180kg/cm²で7分間加熱加圧成形を施して成形板を得た。この成形板を200°Cでアフターキュアし、摩擦摩耗試験器(EFM-II-B型、東洋ボールドウイン社)で摩擦係数を測定したところ100kgの荷重下でμ=0.25、発熱温度

159°C、PV値は4000であつた。

実施例 4

実施例3の場合と同様にして調製した樹脂溶液の一部を用い、これを合成樹脂テープノーメック20ス(商品名、デニポン社)に塗布し、100°Cで10分間乾燥を施してBーステージテープを得た。このBーステージテープは樹脂塗着量20g/m²であり、このテープを外径1.0mm長さ150mmの銅パイプに1/2ラップでテーピングし、180~200°Cで10分間加熱した後、テープの巻戻しを行なつたところテープ自体が破断する程強い接着力を示した。

一方この樹脂液を、厚さ0.13mm、幅19mm、長さ10m(縦幅4.0本/19mm、横3.8本/3.25mm)のガラステープに含浸塗着させ、上方105°C、中央部140°C、下方100°Cに設定した長さ1mのたて型炉を1.5m/分の速度で通し乾燥を施して樹脂被着量32%のBーステージテープを作製した。このBーステージテープはエポキシ樹脂含浸被着のBーステージテープと同様に取扱い易く、巻層後180°Cで10時間加熱したところ残泡のみられない緻密な絶縁組織を構成し得た。

上記本発明に係る樹脂組成物を用いて成る絶縁組織について電気的特性を測定したところ表-3に示す如くであつた。比較例として、芳香族エポキシ樹脂DER332(商品名)100重量部、SiOH含有シリコーン樹脂SH6018(商品名)1.5重量部、アルミニウムトリスアセチルア

セトネット1.0重量部からなる組成物を用い同様に処理したものの特性も示した。

表 3

| | 実施例 | 比較例 |
|-----------------|----------------------|----------------------|
| 体積抵抗率(180°C)Ωcm | 1.1×10^{13} | 5.2×10^{13} |
| 誘電率(180°C) | 4.7 | 4.5 |
| 誘電正接(180°C)% | 3.1 | 7.9 |

実施例 5

*硬化物の耐熱性、電気特性を測定し、同表に併記した。また、硬化前の組成物についてストローク法により150°Cで測定したゲル化時間について示す割合で配合し150°Cで10時間硬化させ、*も併記した。

表 4

| | | 比較例 | 実施例 | 比較例 |
|----|------------------------|------|-----|------|
| 組成 | チツノツクス221 | 100% | 20% | — |
| | エピコート828 | — | 80% | 100% |
| | トリ(アセチルアセトナト)アルミニウム | 0.5% | 2% | 2% |
| | トリフエニルシラノール | 0.5% | 3% | 3% |
| 特性 | ゲル化時間(秒) | 4 | 10 | 60 |
| | 250°C、500時間加熱後の重量減少(%) | 35 | 20 | 17 |
| | 200°Cでの電気特性 tan δ(%) | 2 | 1.5 | 1.5 |

同表から明らかなように、本発明の組成物はゲル化時間、耐熱性において優れていることが認められる。

上記各実施例から明らかのように本発明に係る樹脂組成物は含浸、注形用に適するほか低沸点で

極性の強くない有機溶媒でも可溶なため積層板類、成形材料類、プリプレグ、バインドテープ、楔類、軸受材料など電気機器の絶縁用素材として適する

Part 1/12 BLANK (USPTO)